

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-65662

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月2日

G 01 N 27/12

C

8310-2J

H 01 C 7/00

B

8310-2J

X

9058-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化性ガスのセンサ

⑯ 特 願 平2-177982

⑰ 出 願 平2(1990)7月4日

⑱ 発 明 者 松 浦 吉 展 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会
社内
⑱ 発 明 者 野 村 徹 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会
社内
⑱ 発 明 者 上 野 博 信 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会
社内
⑱ 発 明 者 島 袋 宗 春 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会
社内
⑲ 出 願 人 フィガロ技研株式会社 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号
⑳ 代 理 人 弁理士 塩 入 明 外1名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 酸化性ガスのセンサ

特許請求の範囲

- (1) 耐熱絶縁基板上に、一対の電極を接続した
WO₃膜と、WO₃膜の加熱用ヒータとを設けた、
酸化性ガスのセンサ。
- (2) 検出対象の酸化性ガスをO₃としたことを特
徴とする、請求項1に記載の酸化性ガスのセンサ。
- (3) 検出対象の酸化性ガスをNO_xとしたこと
を特徴とする、請求項1に記載の酸化性ガスのセ
ンサ。
- (4) 検出対象のNO_xを自動車排ガス中の
NO_xとしたことを特徴とする、請求項3に記載
の酸化性ガスのセンサ。

発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

この発明は、NO_xやO₃等の酸化性ガスのセ
ンサに関する。この発明はまた、NO_xの検出を
通じて自動車への外気導入制御用のガスセンサを

得ることに関する。

[従来技術]

特公昭45-17,038号は、WO₃薄膜に
Ptを添加したガスセンサを開示している。ここ
で検出対象として示されているものはH₂やNH₃
で、NO_xやO₃の検出はふれられていない。
これとは別に、特公昭59-50,528号は、
金属酸化物半導体ガスセンサにより、自動車の外
気導入制御を行うことを提案している。この技術
ではガスセンサで外気の汚染、特に周囲の車から
の排ガスによる悪臭を検出し、車室内への外気の
取り入れを遮断する。

ここで問題は、ディーゼルエンジンからの排ガ
スへのセンサの感度が、ガソリンエンジンからの
排ガスへの感度に比べ低いことにある。ガスセン
サは、通常可燃性ガスを検出する。ガソリン排ガ
スには、多量のCOやH₂が含まれ、高い感度を
得るのは である。排ガス中のNO_xは、可燃
性ガスへの感度を打ち消す向きに作用するが、ガ
ソリン排ガス中のNO_xは少量である。ディーゼ

ル排ガス中のCOやH₂濃度は低く、センサから
られる感度は低くである。ディーゼル排ガスに
は多量のNO_xが含まれるため、センサの感度は
更に低下する。

自動車の外気導入制御用ガスセンサでは、乗員
の感覚に応じた外気の汚染検出を行うことが求め
られる。ディーゼルからの排ガスは、ガソリン排
ガスに比べ臭く、ディーゼル排ガスの検出を、ガ
ソリン排ガスの検出よりも優先する必要がある。
しかし公知のガスセンサでは、ディーゼル排ガス
への感度は低く、ガソリン排ガスしか検出できな
い。

[発明の課題]

発明者は、WO₃膜がNO_xやO₂等の酸化性ガ
スに例外的に高い感度を持ち、他のガスへの感度
は低いことを見いだした。NO_xに高感度なガス
センサは、自動車の外気導入制御に用いることが
できる。NO_xに高感度なセンサでは、排ガス中
のCOやH₂等の可燃性ガスを検出するのではなく、
排ガス中のNO_xを検出する。NO_xはディ

2はアルミナ等の耐熱絶縁基板、4はWO₃の薄
膜、6, 8, 10は電極で、12はRuO₂膜等のヒ
ークである。WO₃薄膜4は、Wの真空蒸着膜を
酸化して形成した(膜厚0.3 μm)。しかし薄
膜に限らず、膜厚10~20 μm程度の厚膜も用
いることができる。用いたWO₃膜4は単味であ
るが、貴金属触媒等の増感剤を加えても良い。比
較例として、SnO₂膜、In₂O₃膜(いずれも膜
厚0.3 μm、真空蒸着で形成)を用いた。

第1図~第3図に、WO₃薄膜4を用いたガス
センサの特性を示す。センサ温度は300℃。各
図の縦軸はセンサ抵抗Rsを表す。第1図は、O₂、
NO_x、H₂、エタノールへの感度を示すもので
ある。WO₃膜4はO₂やNO_xに高感度で、H₂
やCOへの感度はなく、エタノールへの感度は低
くである。

第2図、第3図は、自動車エンジンからの排ガ
スへの感度を示すものである。これらの測定にお
いて、ディーゼルやガソリンエンジンからの排ガ
スはいずれもサンプリングバッグで捕集し、50

ーゼル排ガスに多量に含まれ、ディーゼル排ガス
に高感度なセンサが られる。NO_xはガソリン
排ガスにも含まれ、これからガソリン排ガスの検
出もできる。

この発明の課題は、NO_xやO₂等の酸化性ガ
スに高感度なセンサを得ることにある。この発明
の他の課題は、ディーゼル排ガスに高感度な自動
車の外気導入制御用のガスセンサを得ることにあ
る。

[発明の構成]

この発明では、WO₃膜をガス検出材料とする。
WO₃膜は他の金属酸化物半導体に比べ、NO_x
やO₂への感度が高く、COやH₂等の可燃性ガス
への感度はほとんどない。またこのことを利用し
て、ディーゼル排ガス等の検出に用いることもで
きる。NO_xはWO₃の内部を拡散する過程で分
解するので、WO₃は薄膜として用いることが好
ましい。

[実施例]

第9図にガスセンサの構造を示す。図において、

00 ppmに希釈して用いた。センサはディーゼ
ル排ガスに対してガソリン排ガスよりも高感度で、
いずれも排ガスとの接触で高抵抗化する。これは
センサが主として排ガス中のNO_xに感応するか
らである。

第4図、第5図にWO₃薄膜に変えIn₂O₃薄
膜を用いた際の結果を、第6図、第7図にSnO₂
薄膜を用いた際の結果を示す。WO₃薄膜4の排
ガス感度はIn₂O₃やSnO₂よりも高い。これら
の感度の相違は、NO_x感度の相違と、可燃性ガ
ス感度の相違に起因する。

第8図に、市販のSnO₂系厚膜汎用センサ(T
GS 8-2-2, "TGS 8 2 2"は商品名)の、ガ
ソリン排ガスやディーゼル排ガスへの感度を示す。
ディーゼル排ガスへの感度はほとんどなく、ガソ
リン排ガスでは抵抗値が低下する。これはSnO₂
膜がNO_xよりも、ガソリン排ガス中の可燃性ガ
スに感応しているためである。

[発明の効果]

この発明では、NO_xやO₂の酸化性ガスに

高感度で、可燃性ガスによる妨害の僅かなガスセンサが得られる。

そしてこのようなガスセンサは、排ガス中の NO_x の検出を利用し、自動車の外気導入制御に用いることができる。

図面の簡単な説明

第1図～第3図は実施例の特性図、

第4図～第8図は従来例の特性図、

第9図は実施例の平面図である。

図において、
2 基板
4 WO_3 膜、
1 2 ヒータ。

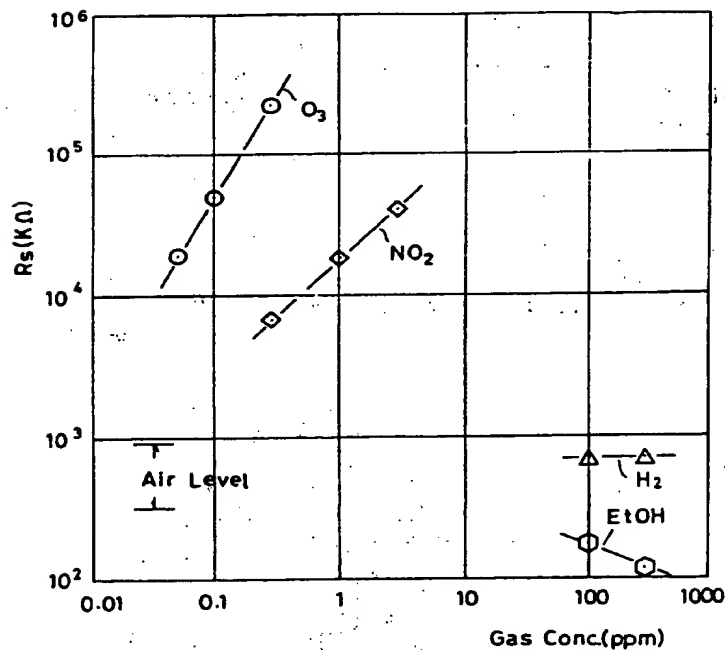
特許出願人

フィガロ技研株式会社

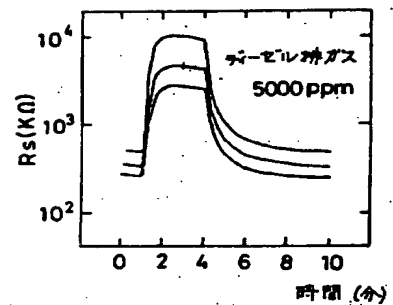
代理人 弁理士 (8683) 堀入 明 他 1 名



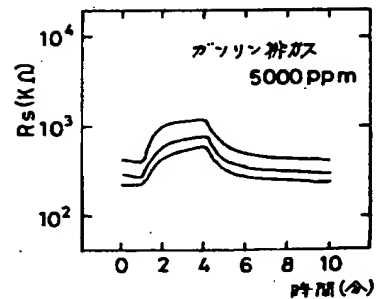
第 1 図



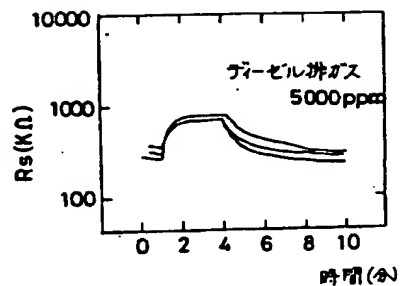
第 2 図



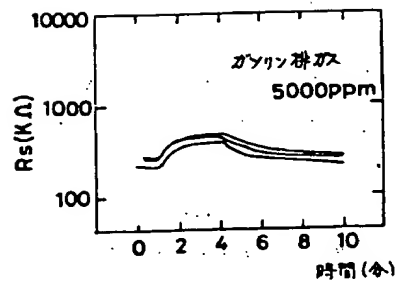
第 3 図



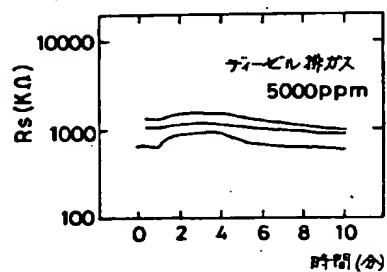
第 4 図



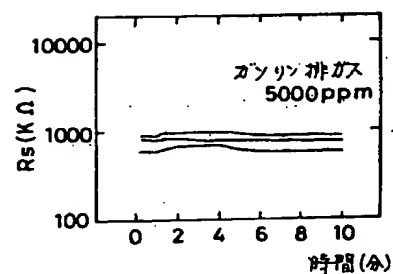
第 5 図



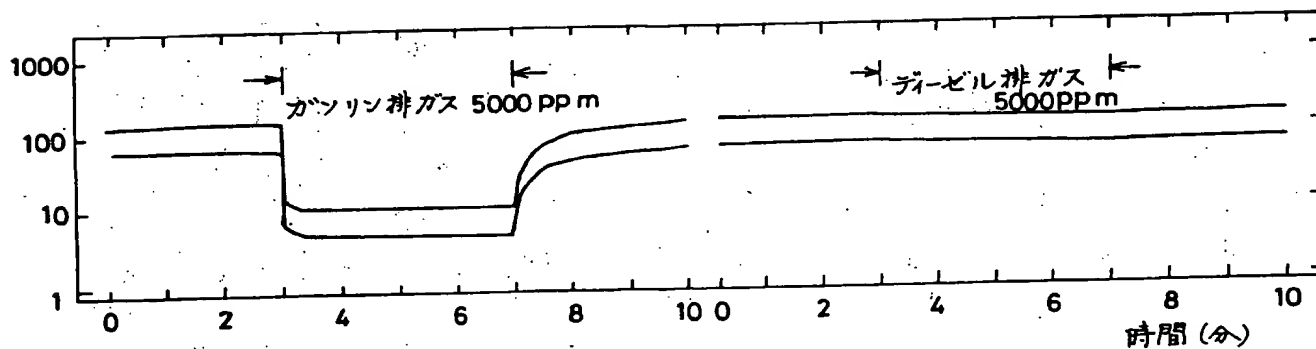
第 6 図



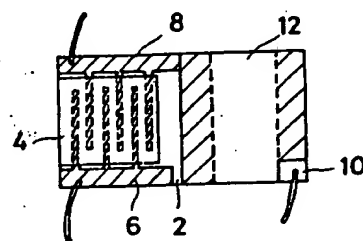
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第1頁の続き

⑫発明者	山 口	隆 司	大阪府箕面市船場西1丁目5番3号	フィガロ技研株式会 社内
⑬発明者	天 野	正 弘	大阪府箕面市船場西1丁目5番3号	フィガロ技研株式会 社内

Laid-Open Number: 65662/1992
Laid-Open Date: Mar. 2, 1992
Application Number: 177982/1990
Application Date: Jul. 4, 1990
IPC's: G01N 27/12, H01C 7/00
Applicant: Figaro Giken Kabushiki Kaisha
Inventors: Y. Matsu-ura, T. Nomura, H. Ueno,
M. Shimabukuro, T. Yamaguchi, and
M. Amano
Title: Sensor of Oxidizing Gases

Claims

(1) A sensor of oxidizing gases where a WO₃ film to which a pair of electrodes are connected and a heater for heating the WO₃ film are provided on a heat-resistant insulating substrate.

(2) The sensor as described in claim 1 characterized in that the oxidizing gas which is the gas to be detected is O₂.

(3) The sensor as described in claim 1 characterized in that the oxidizing gas to be detected is NO_x.

(4) The sensor as described in claim 3 characterized in that the NO_x to be detected is the NO_x in the exhaust gas of automobiles.

Detailed Description of the Invention

[Industrial Field of Application]

This invention relates to a sensor of oxidizing gases such as NO_x and O_3 . Furthermore, the invention relates to the preparation of a gas sensor for controlling the introduction of outside air into an automobile based on the detected level of NO_x .

[Prior Art]

Japanese Patent Publication No. 17038/1970 discloses a gas sensor where Pt is added to a WO_3 film. The gases for detection herein shown are H_2 and NH_3 , and there is no description about the detection of NO_x and O_3 .

Apart from this, Japanese Patent Publication No. 50528/1984 proposes to control the introduction of outside air into an automobile by a gas sensor comprising a metal oxide semiconductor. In this technique, the gas sensor shuts out the introduction of outside air into the automobile when it detects pollution of outside air and particularly odor stemming from the exhaust gas emitted by automobiles nearby.

Herein, a question consists in the fact that sensitivity of these devices to the exhaust gas from diesel engines is lower than their sensitivity to the exhaust gas from gasoline engines. A gas sensor in general detects combustible gases. The exhaust gas from gasoline contains large amounts of CO and H_2 and so is detected with ease. NO_x in the exhaust gas reduces

sensitivity to these combustible gases, but the amount of NO_x in the exhaust gas from the gasoline engines is small. The concentrations of CO and H_2 in the exhaust gas from the diesel engines are low, and the sensor is responds only slightly to it. Since the exhaust gas from the diesels contains a large amount of NO_x , the sensitivity of the sensor further decreases.

It is desired that the gas sensor for controlling the introduction of outside air into automobiles can detect the pollution of the air with the same sensitivity as the driver. The exhaust gas from the diesels is more odorous than the exhaust gas from the gasoline, and it is necessary that the detection of the exhaust gas from the diesel engines is made prior to the detection of the exhaust gas from a gasoline engine. However, known gas sensors have low sensitivities to the exhaust gas from diesel engines and detect only the exhaust gas from gasoline engines.

[Problems that the Invention is to Solve]

The present inventors have found that a WO_3 film has exceptionally high sensitivities to oxidizing gases such as NO_x and O_3 and low sensitivities to other gases. A gas sensor having a high sensitivity to NO_x can be used for controlling the introduction of outside air into an automobile. The gas sensor having a high sensitivity to NO_x does not detect the combustible gases such as CO and H_2 in the exhaust gas, but detect NO_x therein. Since a large quantity of NO_x is contained

in the exhaust gas from the diesels, the sensor having a high sensitivity to the exhaust gas from the diesels is obtained. NO_x also is contained in the exhaust gas from the gasoline, and therefore the sensor also can detect the exhaust gas from the gasoline.

The aim of the invention is to prepare a sensor having high sensitivities to oxidizing gases such as NO_x and O_3 . Another aim of the invention is to prepare a gas sensor having a high sensitivity to the exhaust gas from diesel engines and accordingly controlling the introduction of outside air into an automobile.

[Constitution of the Invention]

In the invention, a WO_3 film is used as a material for gas detection. The WO_3 film has high sensitivities to NO_x and O_3 and hardly has sensitivity to combustible gases such as CO and H_2 as compared with other metal oxide semiconductors. By making use of this, the WO_3 film also can be used for detecting the exhaust gas from the diesels. Since NO_x decomposes in the course of diffusion into the interior of WO_3 , it is preferred to use WO_3 as a thin film.

[Example]

A structure of the gas sensor is shown in Fig. 9. In the figure, 2 shows a heat-resistant insulating substrate such as alumina, 4 shows a WO_3 thin film, 6, 8, and 10 show electrodes, and 12 shows a heater such as RuO_2 film. The WO_3 film 4 was

prepared by oxidizing a vacuum deposition film of W (film thickness $0.3\text{ }\mu\text{m}$). However, this is not limited to a thin film, and a thicker film having a thickness of from about 10 to about $20\text{ }\mu\text{m}$ also can be used. Although the WO_3 film 4 herein used was of a single material, a sensitizing agent such as a noble metal catalyst also can be added thereto. As comparative examples, a SnO_2 film and an In_2O_3 film were used (thickness of both films $0.3\text{ }\mu\text{m}$, formed by vacuum deposition).

Figs. 1 to 3 show characteristics of the gas sensor in which WO_3 film was used. The sensor temperature is 300°C , and the ordinate axes of the respective figures show sensor resistance R_s . Fig. 1 shows sensitivities to O_2 , NO_x , H_2 , and ethanol. The WO_3 film 4 has high sensitivities to O_2 and NO_x , no sensitivities to H_2 and CO , and a slight sensitivity to ethanol.

Figs. 2 and 3 show sensitivities to the exhaust gases from automobile engines. In these measurements, all the exhaust gases from the diesels and the gasoline engines were collected in sampling bags and diluted to 5000 ppm before the measurements. The sensor has a higher sensitivity to the exhaust gas from the diesels than that to the exhaust gas from the gasoline engines, and becomes highly resistant by contact with both exhaustive gases. The reason for this is that the sensor responds principally to NO_x in the exhaust gases.

Use of an In_2O_3 film in place of the WO_3 film gave results

as shown in Figs. 4 and 5, and use of a SnO_2 film gave results as shown in Figs. 6 and 7. The sensitivity of the WO_3 film 4 to the exhaust gas is higher than the respective sensitivities of the In_2O_3 film and the SnO_2 film. These differences in the sensitivities stem from difference in sensitivity to NO_x and difference in sensitivity to the combustible gases.

In a test of a commercially available general-purpose sensor of SnO_2 thick film (TGS822 in trade name), the sensitivities to the exhaust gas from the gasoline and the exhaust gas from the diesels are shown in Fig. 8. The sensor hardly has any sensitivity to the exhaust gas from the diesel engine and lowers in resistance in response only to the exhaust gas from the gasoline. This reveals that the SnO_2 film responds not to NO_x , but to combustible gases in the exhaust gas from the gasoline.

[Advantage of the Invention]

In this invention, the gas sensor is provided, which has high sensitivities to oxidizing gases such as NO_x and O_2 and is hardly disturbed in operation at all by combustible gases.

This sensor can be used for controlling the introduction of outside air into an automobile by making use of the detection of NO_x in the exhaust gases.

Brief Description of the Drawings

Figs. 1 to 3 are characteristic diagrams of the Example

of the invention.

Figs. 4 to 8 are characteristic diagrams of conventional examples.

Fig. 9 is a plan view of the Example of the invention.

In the figures, 2: Substrate, 4: WO_3 film, and 12: Heater.

FIGS. 2 to 8

- (1) EXHAUST GAS FROM DIESEL ENGINE
- (2) TIME (min)
- (3) EXHAUST GAS FROM GASOLINE

高感度で、可燃性ガスによる妨害の僅かなガスセンサが得られる。

そしてこのようなガスセンサは、排ガス中の NO_x の検出を利用し、自動車の外気導入制御に用いることができる。

図面の簡単な説明

第1図～第3図は実施例の特性図、

第4図～第8図は従来例の特性図、

第9図は実施例の平面図である。

図において、
2 基板
4 WO_3 膜、 12 ヒータ。

特許出願人

フィガロ技研株式会社

代理人 弁理士 (8683) 堀 明 他 1 名



Figure No.

